

УДК 621.382+537.525

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ 1,4-ДИХЛОРБЕНЗОЛА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В КИСЛОРОДЕ

© 2020 г. А. А. Гущин<sup>а, \*\*</sup>, В. И. Гриневиц<sup>а</sup>, А. А. Козлов<sup>а</sup>, Т. В. Извекова<sup>а</sup>,  
Е. Ю. Квиткова<sup>а</sup>, В. В. Рыбкин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

\*E-mail: rybkin@isuct.ru

\*\*E-mail: a\_guschin@bk.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 05.07.2019 г.

Принята к публикации 26.07.2019 г.

Исследованы кинетические закономерности разложения паров 1,4-дихлорбензола в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде. Найдено, что степень разложения уменьшается при увеличении расхода газа, начальной концентрации и увеличивается с ростом мощности разряда. Определены кажущиеся константы скоростей разложения и оценена энергетическая эффективность процесса. Максимальная степень разложения достигает 90%, а энергетический выход разложения составляет  $2.7 \times 10^{-3}$  молекул на 100 эВ. Основными газообразными продуктами разложения были  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , карбоновые кислоты и альдегиды. Процесс разложения сопровождается образованием полимерной пленки на стенках реактора. Элементный анализ показал, что пленка содержит С (60 вес. %), О (38%) и Cl (2.3%). ИК-спектры показали, что пленка содержит фрагменты карбоновых кислот. Сравнение полученных результатов с ранее полученными для 2,4-дихлорфенола показывает, что кинетические закономерности для обоих соединений близки.

**Ключевые слова:** диэлектрический барьерный разряд, 1,4-дихлорбензол, кинетика разложения, полимеризация

DOI: 10.31857/S0023119320010064

Хлорированные летучие органические соединения (ЛОС) являются особо опасными, поскольку обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. Исследования подтверждают связь между выбросами ЛОС и распространенностью некоторых видов рака [1]. Поэтому большинство хлорированных ЛОС определяются как приоритетные загрязнители Министерством охраны окружающей среды Китая, США и Европейской комиссией и находятся под пристальным и строгим контролем [2].

В настоящее время различные типы разрядов атмосферного давления широко используются для очистки газов от загрязнителей. Недавно было опубликовано несколько обзоров по удалению ЛОС с использованием плазменного катализа [3–5]. В настоящее время исследованы процессы очистки газов с помощью газовых разрядов от следующих ЛОС: бензол, этилен, толуол, ацетон, ацетальдегид, дихлорметан, изопропиловый спирт, трихлорэтилен, метил-трет-бутиловый эфир, 2,4-дихлорфенол и некоторые другие.

Имеется несколько исследований по деградации 1,4-дихлорбензола (ДХБ) под действием разряда. Так, в работе [6] изучено разложение ДХБ в воздушном ДБР. В работе [7] проведено сравнение эффективности разложения ДХБ при ДБР в воздухе и азоте. А в работе [8] исследовали ионный состав плазмы при разложении хлорбензола в воздушной плазме. Количественных данных о продуктах разложения получено не было. Можно ожидать, что разряд в кислороде должен быть более эффективным, чем в воздухе.

Поэтому целью работы было выявление кинетических закономерностей разложения ДХБ и образования продуктов в ДБР атмосферного давления в кислороде. Другой целью работы являлось сравнение кинетических закономерностей с ранее полученными для 2,4-дихлорфенола [9], поскольку проблема установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью важна для теоретической химии. По этой причине данное исследование следует рассматривать как продолжение наших работ [9, 10] по изучению

деградации хлорпроизводных бензола в жидкой и газовой фазах. Следует отметить, что проблема сравнения эффективности разложения различных соединений до сих пор остается нерешенной проблемой химии плазмы. Хорошо известно, что энергетические выходы разложения, полученные разными авторами для одного и того же вещества, типа разряда и плазмообразующего газа, могут различаться на несколько порядков величины [11, 12]. По этой причине только использование одного и того же разрядного устройства может обеспечить сопоставимые результаты.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовалась экспериментальная установка, схема которой описана нами ранее [9]. Разряд возбуждали в реакторе коаксиального типа. Корпус реактора с внутренним диаметром 22 мм был изготовлен из трубки из стекла пирекс. Трубка служила барьером для диэлектрического разряда. Внешний электрод располагался на стеклянной поверхности трубки в виде цилиндра. Длина этого электрода составляла 8 см. Внутри трубки находился электрод диаметром 16 мм из алюминия. Газом-носителем был технический кислород (99.8%). Расход газа варьировался от 1 до 3 см<sup>3</sup>/с. При таких расходах время пребывания газа в реакторе составляло 4–14 с. Различные начальные концентрации ДХБ устанавливались изменением температуры ячейки, содержащей ДХБ, с помощью термостата.

Для возбуждения разряда высокое напряжение частотой 1000 Гц прикладывалось между электродами. Напряжение измерялось с помощью высоковольтного зонда (2000 : 1), а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), соединенном последовательно с цепью заземления. Оба сигнала регистрировались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Instek, Тайвань). Среднеквадратичное напряжение изменялось с 8 до 11 кВ. При этом среднеквадратичный ток разряда менялся от 0.2 до 0.7 мА. Мощность разряда определялась интегрированием по периоду произведения тока и напряжения.

Объектом исследования был ДХБ квалификации ЧДА с концентрацией в газе, варьирующейся в диапазоне 0.076–0.382 мг/л или 0.52–2.6 мкмоль/л.

Концентрация ДХБ измерялась на входе и выходе газа газовым хроматографом Chromatech-5000 (“Хроматек”, Россия). Концентрацию СО<sub>2</sub> также определяли хроматографически, используя тот же хроматограф, снабженный метанатором.

Для определения концентрации альдегидов и карбоновых кислот использовались адсорбционные сосуды с дистиллированной водой. Общая концентрация альдегидов измерялась флуорес-

центным методом (спектрофлуориметр Флюорат-02, Россия). Флуоресцентное вещество образовывалось как продукт взаимодействия альдегидной группы и 1,3-циклоксегандиона в присутствии ионов аммония [13]. Детали измерений, подготовки образцов, погрешности измерений, пределы измеряемых концентраций, а также мешающие факторы приведены в документе [13].

Общая концентрация карбоновых кислот была получена путем измерения оптической плотности растворов с использованием реакции кислот с ванадатом м-аммония на длине волны  $\lambda$  400 нм [14]. Для этих целей использовали спектрофотометр Hitachi U-2001 (“Hitachi”, Япония). Максимальная погрешность определения кислот составила 10%, а альдегидов – 20%.

Концентрация хлора определялась по его абсорбции из газового потока, проходящего через абсорбционный сосуд с дистиллированной водой. Образующиеся при этом молекулы хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионы реагируют в кислой среде с йодидом калия с образованием йода. Последний титровали раствором тиосульфата натрия с использованием крахмала в качестве индикатора. Газообразный хлор также вступает в реакцию с водой с образованием соляной кислоты. Ионы Cl<sup>-</sup> определяли меркурометрическим методом. Метод основан на титровании хлорид-ионов в водном экстракте нитратом ртути(II) в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

При горении разряда на поверхности электрода и диэлектрика образовывался твердый продукт. Качественный состав этого продукта определяли методом ИК-спектроскопии (Nicolet Avatar 360 FT-IR, США). Элементный состав продукта оценивали с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Aztec EDS для Tesla Vega 3SBH SEM, Oxford Instruments Ltd., Англия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана кинетика разложения ДХБ при различных начальных концентрациях. На этом же рисунке показаны степени разложения, которые были рассчитаны по уравнению:

$$\alpha = \frac{n_{in} - n_c}{n_{in}}, \quad (1)$$

где  $n_{in}$  – концентрация на входе в реактор,  $n_c$  – концентрация на выходе из реактора.

Поскольку в этом случае времена диффузии ( $h^2/D \approx 320$  с,  $D \approx 0.2$  см<sup>2</sup>/с,  $D$  – коэффициент диффузии) для компонентов в газе значительно превышают время пребывания газа с разрядом ( $t_R < 14$  с) кинетические кривые были обработаны

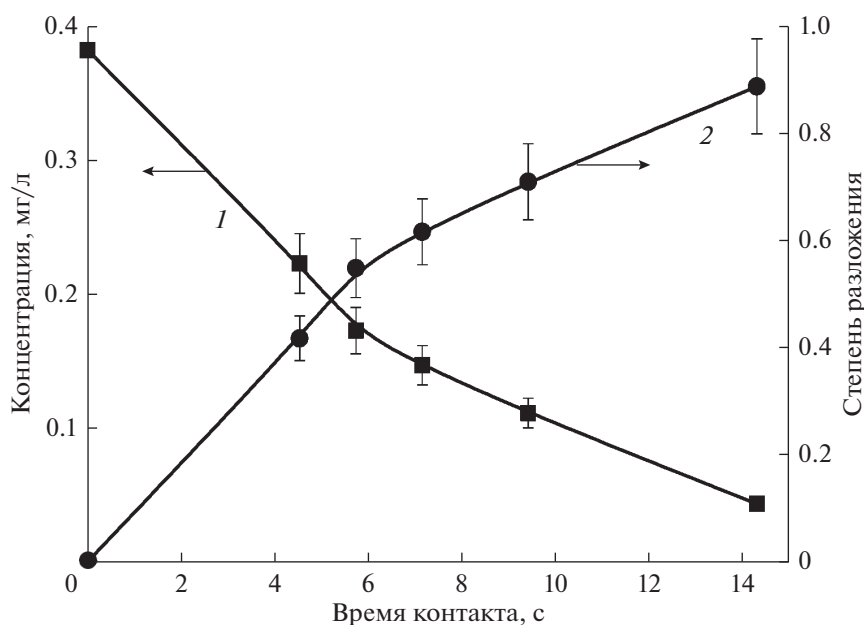


Рис. 1. Зависимость концентрации ДХБ (1) и степени разложения (2) от времени контакта газа. Удельная мощность разряда 0.8 Вт/см<sup>3</sup>.

в соответствии с соотношением, полученным в [9] и справедливым для реактора идеального вытеснения

$$n_c = n_{in} \exp(-kt_R), \quad (2)$$

где  $k$  — эффективная константа скорости разложения.

Данное уравнение хорошо описывает экспериментальные данные ( $R^2 \approx 0.99$ , сплошные линии на рис. 1).

Используя данные, приведенные на рис. 1, мы оценили скорость разложения  $W_0$  при  $t_R \rightarrow 0$  и энергетическую эффективность процесса  $Y$  согласно соотношениям:

$$W_0 = kC_0, \quad Y = W_0 V / P, \quad (3)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация (при  $t_R \rightarrow 0$ ),  $V$  — объем зоны плазмы,  $P$  — вложенная мощность.

Расчеты дали следующие значения:

$$k = (0.133 \pm 0.01) \text{ с}^{-1}, \quad W_0 = 0.049 \text{ мг л}^{-1} \text{ с}^{-1}, \\ Y = 2.7 \times 10^{-3} \text{ молекул на } 100 \text{ эВ}.$$

Эффективные константы скорости должны включать концентрации частиц, приводящие к разрушению ДХБ. Известно, что для ДБР в кислороде увеличение мощности приводит к увеличению концентрации всех активных частиц [18]. Следовательно, можно ожидать, что рост мощности должен приводить к увеличению констант скорости и степени разложения. Но для мощно-

стей, превышающих  $\sim 0.9$  Вт/см<sup>3</sup>, степени разложения и константы скорости не зависят как от мощности, так и от начальной концентрации ДХБ в пределах погрешности их определения (рис. 2). Следовательно, реакции активных частиц с ДХБ не являются основным каналом их расходования. При мощности ниже 0.8 Вт/см<sup>3</sup> появляется зависимость, как от начальной концентрации, так и от мощности разряда. Увеличение начальной концентрации приводит к уменьшению константы скорости и степени разложения. Мы предполагаем, что это связано с влиянием ДХБ на свойства плазмы. Расчеты [15] показывают, что появление молекул с большими сечениями в кислородной плазме приводит к уменьшению констант скорости процессов с участием электронов. Эффект связан с соответствующей деформацией функции распределения электронов по энергии. Степень уменьшения зависит от величины приведенной напряженности электрического поля ( $E/N$ ). При больших  $E/N$  (больших мощностях) эффект незначителен. Но уменьшение тем больше, тем меньше значение  $E/N$  (меньше мощность). Кроме того, энергия ионизации молекулы ДХБ (8.9 эВ) значительно меньше энергии ионизации молекулы кислорода (12.1 эВ). Следовательно, для пробоя требуются меньшие значения электрических полей.

При горении разряда, на поверхности диэлектрика и внутреннего электрода образовалась полимерная пленка темного цвета. Пленка не растворя-

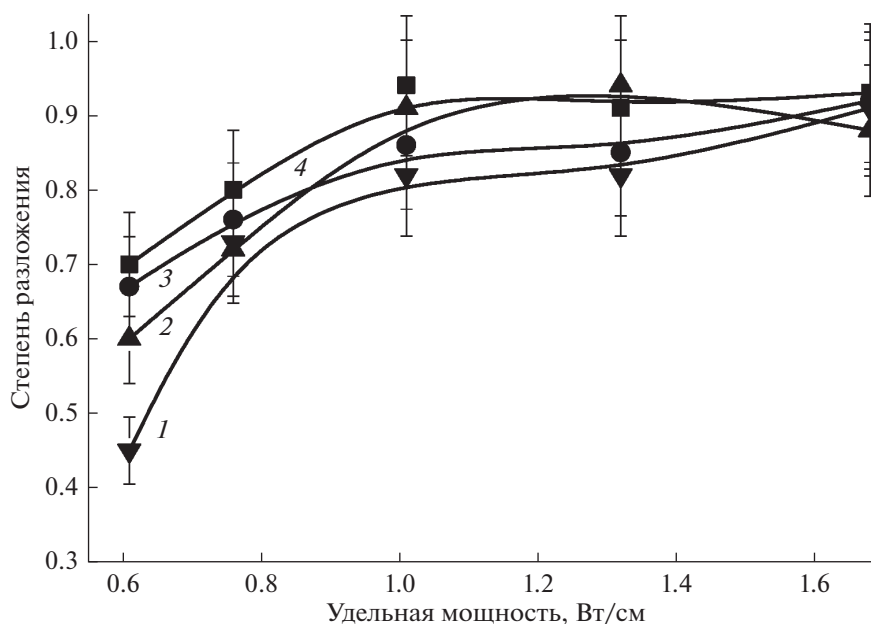


Рис. 2. Зависимость степени разложения ДХБ от удельной мощности разряда. Время контакта 14 с. 1–4 — начальные концентрации ДХБ 0.382, 0.211, 0.165, 0.076 мг/л соответственно.

лась в воде и гексане, но растворялась в этаноле и метилэтилкетоне. Элементный анализ пленки показал, что она содержит С ( $60 \pm 0.3$  мас. %) и О ( $38 \pm 0.3$  мас. %) и Cl ( $2.3 \pm 0.04$  мас. %) или С : О : Cl = 1 : 2.1 : 0.1. Следовательно, полученная пленка сильно окислена и содержит значительно меньше хлора, чем исходное соединение.

ИК-спектр пленки (рис. 3) показал следующее. Широкая полоса в диапазоне  $3800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  характерна для димеров (олигомеров) карбоновых кислот [16]. Есть также три полосы в области  $2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ , которые в основном связаны с симметричными валентными колебаниями групп СН и  $\text{CH}_2$  ( $\sim 2853\text{ см}^{-1}$ ), асимметричными валентными колебаниями  $\text{CH}_2$  ( $\sim 2921\text{ см}^{-1}$ ) и группы СН и  $\text{CH}_3$  ( $2954\text{ см}^{-1}$ ). Другие характерные группы для димеров появляются в области  $1500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1737\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями карбонильной группы в карбоксильных соединениях. Кроме того, полоса  $1465\text{ см}^{-1}$  относится к неплоским деформационным колебаниям растяжения группы ОН, присутствующей в карбоновых кислотах. Валентные колебания С—Cl соответствуют полосе поглощения в области  $621\text{ см}^{-1}$ . Спектр не показал полос, которые можно отнести к ароматическим соединениям. Судя по этим данным, пленка должна содержать значительное количество фрагментов карбоновых кислот. Так, например, в шавелевой и муравьиной кислотах соответствующее соотношение С : О составляет 1 : 2.

Следует отметить, что образование коричневого осадка ранее наблюдалось под действием ДБР в воздухе с добавками бензола [17], при превращениях бензола в импульсном тлеющем разряде аргона при атмосферном давлении в отсутствие и в присутствии кислорода [18] и при разрушении 2,4-дихлорфенола в ДБР в кислороде [9]. По-видимому, тенденция к полимеризации бензола и его производных, первоначально обнаруженная в разрядах низкого давления [19], сохраняется и для атмосферных разрядов.

Эксперименты показали, что разложение ДХБ приводит к образованию молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , карбоновых кислот и альдегидов. Массовое содержание продуктов слабо зависело от параметров разряда и начальной концентрации. Массовый состав продуктов был следующим: карбоновые кислоты (16–23)%, альдегиды (1–2)%, диоксид углерода (68–75)%, молекулы хлора (7–8)%.

## ВЫВОДЫ

Впервые изучен процесс разложения ДХБ в кислородном ДБР. Были измерены скорости разложения и их эффективные константы, а также определены энергетические выходы разложения. Степень разложения достигала 90%. Были измерены концентрации основных продуктов разложения, которыми являются молекулы  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , карбоновые кислоты и альдегиды. Обнаружено, что при разложении ДХБ на поверхности реакто-

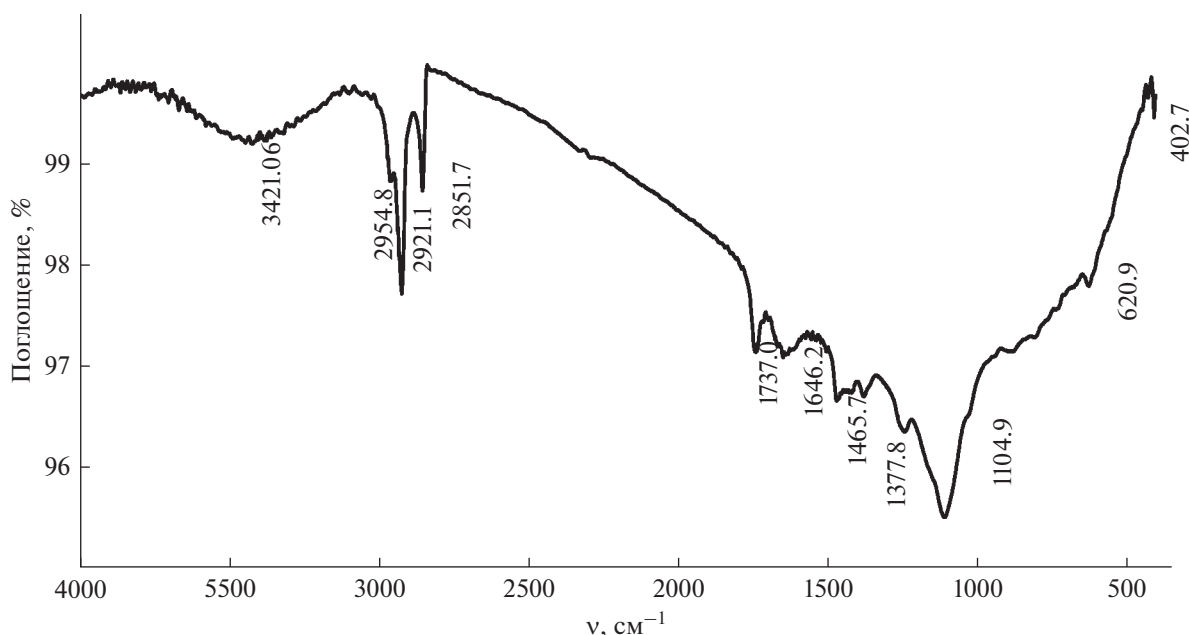


Рис. 3. ИК-спектр полимерной пленки.

ра образуется пленка, в которую входят атомы углерода, кислорода и хлора.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.1371.2017/4.6) и гранта РФФИ № 18-08-01239 А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boeglin M.L., Wessels D., Henshel D. // Environ. Res. 2006. V. 100. № 2. P. 242.
2. Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. // Environ. Int. 2014. V. 71. P. 118.
3. Sultana S., Vandembroucke A.M., Leys C., Geyter N.D., Morent R. // Catalysts. 2015. V. 5. № 2. P. 718.
4. Thevenet F., Sivachandiran L., Guaitella O., Barakat C., Rousseau A. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 22. P. 224011.
5. Kim H.-H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. № 1. P. 45.
6. Krasnoperov L.N., Krishtova L.G., Joseph W., Bozzelli J.W. // J. Adv. Oxid. Technol. 1997. V. 2. № 1. P. 248.
7. Indarto A. // Environ. Technol. 2011. V. 33. № 4–6. P. 663.
8. Marotta E., Scorrano G., Paradisi C. // Plasma Process. Polym. 2005. V. 2. № 3. P. 209.
9. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Yu., Shutov D.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2017. V. 37. № 5. P. 1331.
10. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Ya., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 123.
11. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.
12. Malik M.A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. № 1. P. 21.
13. Национальный стандарт РФ ГОСТ R 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида. М.: Стандартинформ, 2008.
14. Симонов В.А., Нехорошева Е.В., Заверовская Н.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов. Л.: Химия, 1988. 224 с.
15. Bobkova E.S., Khodor Yu.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V. // High Temperature. 2014. V. 52. № 4. P. 511.
16. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. Chapman and Hall, London and New York. 1980. 299 p.
17. Bubnov A.G., Grinevich V.I., Aleksandrova S.N., Kostrov V.V. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. № 4. P. 268.
18. Boganov S.E., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Suslov A.I., Rynin S.S., Egorov M.P., Nefedov O.M. // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 6. P. 1345.
19. Yasuda H.K. Plasma Polymerization, Academic Press, New-York. 1985. 432 p.